



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202345444 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 16 日

(21) 申請案號：112106888

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 24 日

(51) Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M4/131 (2010.01)**H01M10/0525 (2010.01)*

(30) 優先權：2022/02/28 日本

2022-029321

(71) 申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：畑中辰也 HATANAKA, TATSUYA (JP)；岡麻里 OKA, MARI (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 50 頁

(54) 名稱

電極形成用組成物

(57) 摘要

本發明提供一種電極形成用組成物，其係作為能一邊減少氟系黏結劑的使用量，一邊維持電池特性之電極形成用組成物，包含含酸性基的化合物、含氫鍵性基的化合物、氟系黏結劑、導電性碳材料及活性物質，含酸性基的化合物係每 1 分子的酸性基及/或其鹽之含量為 15 質量%以上之聚合物型有機化合物、或在分子中具有 4 個以上的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，含氫鍵性基的化合物係每 1 分子的酸性基及/或其鹽之含量未達 15 質量%之聚合物型有機化合物、或在分子中具有 3 個以下的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，含酸性基的化合物之含量為總固體成分中 0.001 ~ 0.5 質量%，氟系黏結劑之含量為總固體成分中 0.01 ~ 1.0 質量%。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

電極形成用組成物

【中文】

本發明提供一種電極形成用組成物，其係作為能一邊減少氟系黏結劑的使用量，一邊維持電池特性之電極形成用組成物，包含含酸性基的化合物、含氫鍵性基的化合物、氟系黏結劑、導電性碳材料及活性物質，含酸性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量為15質量%以上之聚合物型有機化合物、或在分子中具有4個以上的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，含氫鍵性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量未達15質量%之聚合物型有機化合物、或在分子中具有3個以下的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，含酸性基的化合物之含量為總固體成分中0.001~0.5質量%，氟系黏結劑之含量為總固體成分中0.01~1.0質量%。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電極形成用組成物

【技術領域】

【0001】本發明關於電極形成用組成物。

【先前技術】

【0002】鋰離子二次電池由於具有高能量密度、高電壓，且充放電時無記憶效應等，故為目前最傾注精力地進行開發之二次電池，隨著其用途及使用量之擴大，要求更低電阻化、長壽命化、高容量化、安全性、低成本化。

【0003】鋰離子二次電池係有因重複充放電而劣化之問題點。作為劣化的機制，有報告各種因素，但主要的理由可舉出：在電池內部微量殘留的水分或電解液之分解所伴隨的活性物質之劣化，上述電解液之分解物形成所造成的內部電阻之增加，因電極複合材料層(以下亦表述為「電極層」)內發生的裂痕而產生的活性物質之孤立等。

【0004】為了解決那樣的問題點，非專利文獻1中報告以Mg、Al、Ti、Sn、Si及Cu等之金屬氧化物、磷系化合物以及碳等被覆正極活性物質之表面的技術，但難謂可解決壽命劣化的問題或充放電中因電解質等分解所造成的氣體發生之問題。

【0005】又，作為可得到4V左右的電池電壓之鋰離子

二次電池的正極活性物質，已知包含鹼金屬的過渡金屬氧化物或過渡金屬硫屬化物等之無機化合物。於該等之中，以 Li_xNiO_2 為代表的高鎳正極活性物質係放電容量高、魅力的正極材料。然而，高鎳正極活性物質係在其表面上存在許多的原料的殘渣、因與水分之質子交換反應所形成的 LiOH 、或該 LiOH 與空氣中的二氧化碳反應而生成的 Li_2CO_3 等之雜質。

【0006】特別地，由於 LiOH 為鹼成分，在製作正極的步驟中，混練包含正極活性物質、黏結劑的聚偏二氟乙烯(PVdF)、溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)之組成物時，或塗佈混練後組成物時，會發生漿料的凝膠化。又，鹼成分不僅因腐蝕作為正極集電箔所一般使用的鋁而使電池高電阻化，而且在電池內與電解液反應而使電池高電阻化，或成為使壽命變差之主要因素。另一方面， Li_2CO_3 係因充放電而分解，產生 CO_2 氣體及 CO_3 氣體，因該等氣體成分而電池內部的壓力上升，成為使電池膨脹或使循環壽命變差之主要因素。又，由於所發生的氣體造成內壓上升，亦有電池破損之虞。

【0007】因此，專利文獻1中報告使用氟氣來處理正極活性物質，將殘存 LiOH 作為 LiF 固定化，而防止凝膠化，同時抑制氣體發生之方法。然而，氟氣係毒性高而操作困難，且作為副產物生成的 LiF 係提高電池的內部電阻，因正極活性物質被氟氣腐蝕而容量亦降低。再者，殘留的氟係與活性物質中或電解液中存在的微量水分反應而

產生氟化氫，有容易發生循環劣化之問題。

【0008】專利文獻2中報告藉由含有鋰鹽的水溶液洗淨正極活性物質，而去除未反應的氫氧化鋰或源自原料的雜質之方法。然而，於洗淨時所排出的排水之環境負荷或其處理所伴隨的成本方面係有問題。

【0009】又，電池必須電阻充分小。電阻大時，為了使電流輸入輸出而需要大的電壓，充放電變困難。於電池之電阻中，複數的電阻成分存在，大致區分為電子電阻、溶液內離子擴散電阻、粒子內離子擴散電阻、電荷移動電阻。於該等之中，電子電阻可藉由添加碳材料而比較容易地解決，另外關於粒子內離子擴散電阻，可藉由減小粒徑來縮短擴散長度而解決。另一方面，減低電荷移動電阻、溶液內離子擴散電阻者係不容易。

【0010】另一方面，於電動汽車等之用途中，一邊藉由加厚電極來減少集電箔等之使用量而進行低成本化，同時進行提高能量密度之措施。若加厚電極，則尤其流動高電流時，與電極內的內部電場所致的泳動或擴散現象有關聯，Li擴散電阻係成為充放電的反應速律限制，結果執行容量會降低。又，誘發不均勻反應，劣化會加速。因此，亦強烈希望減少溶液內離子擴散電阻，雖然以減少電解液內的Li擴散電阻為目的而進行電解液或添加劑之開發，但尚未得到顯示充分特性者。

【0011】專利文獻3中報告藉由將具有鋰鹽構造(-M⁻Li⁺)與聚合性基之化合物使用於電極或電解液，其中

基-M⁻係藉由密度泛函數計算(B3LYP/6-31G(d))所求出的鋰離子配位能量為100~1500kJ/mol的基，而在活性物質之表面上形成鋰離子配位性的高分子皮膜，而在電荷移動電阻之內，減少主要的電阻成分之去溶劑合能量。然而，於電極內使用大量的聚偏二氟乙烯，且上述化合物之添加量亦多，因此Li擴散電阻會變大，無法充分地減小電阻。

【0012】專利文獻4中，藉由在含有非水溶劑與鋰鹽而成之二次電池用非水系電解液中，控制該非水溶劑所包含之含有碳酸仲乙酯與鏈狀碳酸酯類之混合溶劑中的碳酸仲乙酯之比例，同時使用添加有在分子內具有S-F鍵的化合物之電解液，該化合物為磺醯氟類或氟磺酸酯類之化合物，而提高電池的低溫特性。此被認為是因為黏度高的碳酸仲乙酯之含量被抑制，故對電極複合材料層的滲透性良好，電解液充分地擴散、滲透，但減少極性高的碳酸仲乙酯者會造成電解質的解離性降低，故未必較佳。

【0013】非專利文獻2：Journal of The Electrochemical Society, 165 (5) A1027-A1037 (2018)中報告藉由使用乙酸甲酯而離子傳導性升高，充放電特性提升。然而，電池的劣化會加速，必須使用複雜的添加劑技術或高成本的活性物質，尚未解決問題。

【0014】又，於電池之製作中，強烈希望低成本化或抑制環境負荷。要求使用低價且無供給不穩的材料，使用製程負荷小者，或減少使用量等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0015】

[專利文獻1]日本特開2006-286240號公報

[專利文獻2]國際公開第2017/034001號

[專利文獻3]國際公開第2013/002186號

[專利文獻4]日本特開2019-117811號公報

[非專利文獻]

【0016】

[非專利文獻1] Journal of Alloys and Compounds 706
(2017)24-40

[非專利文獻2] Journal of The Electrochemical Society,
165 (5) A1027-A1037(2018)

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0017】本發明係基於如此的情況，以減低上述電阻為目的，對於電極形成用組成物之調配進行檢討，發現藉由併用特定之含酸性基的化合物、特定之含氫鍵性基的化合物與少量的氟系黏結劑，可製造電荷移動電阻低，進而離子擴散性高之電極，目的在於提供一種電極形成用組成物，其能一邊減少氟系黏結劑的使用量，一邊保存安定性良好且提高電池特性。

[解決課題的手段]

【0018】本發明者們為了達成上述目的而重複專心致力的檢討，結果發現：於包含含酸性基的化合物、含氫鍵性基的化合物、氟系黏結劑、導電性碳材料及活性物質之電極形成用組成物中，作為上述含酸性基的化合物，使用特定量的每1分子的酸性基及/或其鹽之含量為15質量%以上之聚合物型有機化合物、或在分子中具有4個以上的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，再者作為上述含氫鍵性基的化合物，藉由組合每1分子的酸性基及/或其鹽之含量未達15質量%之聚合物型有機化合物、或在分子中具有3個以下的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，而可一邊減少氟系黏結劑的使用量，一邊減低Li等之金屬離子的擴散電阻，亦維持電池特性，而完成本發明。

【0019】亦即，本發明提供下述之電極形成用組成物。

1.一種電極形成用組成物，其包含含酸性基的化合物、含氫鍵性基的化合物、氟系黏結劑、導電性碳材料及活性物質，

上述含酸性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量為15質量%以上之聚合物型有機化合物、或在分子中具有4個以上的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，

上述含氫鍵性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量未達15質量%之聚合物型有機化合物、或在分子中具有3個以下的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物

物，

上述含酸性基的化合物之含量為總固體成分中0.001～0.5質量%，

上述氟系黏結劑之含量為總固體成分中0.01～1.0質量%。

2.如1之電極形成用組成物，其中上述氟系黏結劑之含量為總固體成分中0.1～0.7質量%。

3.如1或2之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物之含量為總固體成分中0.01～0.3質量%。

4.如1～3中任一項之電極形成用組成物，其中上述含氫鍵性基的化合物之含量為總固體成分中0.001～0.5質量%。

5.如1～4中任一項之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量為25質量%以上之聚合物型有機化合物、或在分子中具有5個以上的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物。

6.如1～5中任一項之電極形成用組成物，其中上述酸性基及其鹽為選自由羧酸基、磷酸基、磺酸基及該等之鹽所成之群組的至少1種。

7.如6之電極形成用組成物，其中上述酸性基及其鹽為羧酸基及/或其鹽。

8.如1～7中任一項之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物為聚合物型有機化合物。

9.如8之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化

合物之重量平均分子量為250~2,000,000。

10.如1~9中任一項之電極形成用組成物，其中上述含氫鍵性基的化合物為選自由含羰基的化合物、含羥基的化合物、含醚基的化合物、含胺基的化合物及含磺醯基的化合物所成之群組的至少1種。

11.如10之電極形成用組成物，其中上述含氫鍵性基的化合物為選自以下者的至少1種，

選自由聚乳酸、馬來酸酐聚合物、無水馬來醯亞胺聚合物、多酚、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙烯亞胺、聚醚磺、聚磺及聚芳基磺、以及含有該等的至少1種之共聚物及該等之衍生物所成之群組的聚合物型有機化合物，以及

選自由馬來酸酐、丙酮、檸檬酸、單寧酸、二乙基醚、四氫呋喃、胺基酸丙胺酸、天冬胺酸、天冬醯胺、麩胺酸、絲胺酸、精胺酸、半胱胺酸、麩醯胺酸、甘胺酸、脯胺酸、酪胺酸、組胺酸、異白胺酸、白胺酸、離胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、色胺酸、纈胺酸、磺酸鹵化物、三乙二醇二甲苯磺酸酯、對甲苯磺酸乙酯所成之群組的非聚合物型有機化合物。

12.如11之記電極形成用組成物，其中上述含氫鍵性基的化合物為選自由聚乳酸、馬來酸酐聚合物、無水馬來醯亞胺聚合物及聚乙烯醇、以及含有該等的至少1種之共聚物及該等之衍生物所成之群組的聚合物型有機化合物。

13.如8或9之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物為包含以下重複單元之共聚物：源自具有選自由

芳香族環、烷基、胺基、醚基、腈基、羥基及羰基所成之群組的基之單體的重複單元，與源自具有羧酸基及/或其鹽之單體的重複單元。

14.如 13 之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物為包含以下重複單元之共聚物：源自具有選自由腈基、羥基及羰基所成之群組的基之單體的重複單元，與源自具有羧酸基及/或其鹽之單體的重複單元。

15.如 1~14 中任一項之電極形成用組成物，其中上述氟系黏結劑之重量平均分子量為 600,000~3,000,000。

16.如 1~15 中任一項之電極形成用組成物，其中上述氟系黏結劑之藉由示差掃描熱量計(DSC)求出的熔解熱為 10~35.8J/g。

17.如 1~16 中任一項之電極形成用組成物，其中上述氟系黏結劑為經極性官能基所改質者。

18.如 1~17 中任一項之電極形成用組成物，其進一步包含分散劑。

19.如 18 之電極形成用組成物，其中上述分散劑為選自由腈單體、芳香族烯烴單體及脂肪族烯烴單體所成之群組的單體之均聚物或 2 種以上的該等單體之共聚物，且重量平均分子量為 1,000~2,000,000。

20.如 18 或 19 之電極形成用組成物，其中上述分散劑之含量為總固體成分中 0.01~0.5 質量%。

21.如 1~20 中任一項之電極形成用組成物，其中上述活性物質為包含 Li 與選自 Ni 及 Fe 的至少 1 種之氧化物，或

包含S，且該電極形成用組成物為正極用的組成物。

22.如1~21中任一項之電極形成用組成物，其在剛調製後及在25°C靜置3小時後，動態黏彈性測定的損失彈性模數係大於儲存彈性模數。

23.一種電極，其具有集電基板與形成在該集電基板的至少一面之電極複合材料層，上述電極複合材料層係以如1~22中任一項之電極形成用組成物形成。

24.一種能量儲藏裝置，其具備如23之電極。

25.如24之能量儲藏裝置，其為全固態電池。

[發明的效果]

【0020】本發明之電極形成用組成物可適用於形成能量儲藏裝置用的電極，具備使用該組成物所製作的電極之能量儲藏裝置係可期待：因氟系黏結劑之使用量減低所造成的Li等金屬離子的擴散電阻之減低(電池特性提升)或低成本化、因反應均勻性提升所造成的長壽命化、環境負荷抑制、因漿料的高固體成分化所造成溶劑使用量之削減或乾燥時間之縮短等優點，另外亦可期待因具有酸性基的有機化合物之添加所造成的鹼成分之中和效果而抑制劣化。

【0021】關於鹼成分的中和，雖然其效果展現之機制未明確，但認為藉由使用特定之含酸性基的化合物作為電極添加劑，而將鹼雜質中和，再者被中和而成的羧酸鹽等係不溶化於電極漿料，因此可固定於活性物質表面。

關於金屬離子的擴散電阻，相對於通常使用的氟系黏

結劑之量為在電極中數質量%級者，於使用特定之含酸性基的化合物及特定之含氫鍵性基的化合物作為電極添加劑之本電極中，由於必要量可低到1質量%以下，因此認為可大幅削減在電極中會阻礙Li等金屬離子之擴散的有機成分。

再者，大幅減少氟系黏結劑之使用量者，亦意指使製作電池的成本降低，再者也減少用於製作電池的環境負荷。亦預料會提高電極的循環性，且長壽命化或安全性提升。

【圖式簡單說明】

【0022】

[圖1]係放大氟系黏結劑Solef5140的NMR光譜之一部分的圖。

[圖2]係放大氟系黏結劑Solef5130的NMR光譜之一部分的圖。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0023】本發明之電極形成用組成物包含含酸性基的化合物、含氫鍵性基的化合物、氟系黏結劑、導電性碳材料及活性物質，上述含酸性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量為15質量%以上之聚合物型有機化合物、或在分子中具有4個以上的酸性基及/或其鹽之非聚合

物型有機化合物，上述含氫鍵性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量未達15質量%之聚合物型有機化合物、或在分子中具有3個以下的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，上述含酸性基的化合物之含量為總固體成分中0.001~0.5質量%，上述氟系黏結劑之含量為總固體成分中0.01~1.0質量%。

【0024】本發明中，所謂聚合物型有機化合物，就是意指藉由複數的單體(monomer)聚合而形成之有機化合物，所謂非聚合物型有機化合物，就是意指上述聚合物型有機化合物以外的有機化合物。

【0025】上述含酸性基的化合物為聚合物型有機化合物時，每1分子的酸性基及/或其鹽之含量為15質量%以上，較佳為25質量%以上。又，為非聚合物型有機化合物時，較佳在分子中具有4個以上的酸性基及/或其鹽，或在分子中具有5個以上的酸性基及/或其鹽。另外，酸性基及/或其鹽之含量的上限係沒有特別的限制，但為聚合物型有機化合物時，每1分子較佳為85質量%以下，為非聚合物型有機化合物時，在分子中較佳為12個以下。作為上述含酸性基的化合物，從提高電極的強度之觀點來看，較佳為聚合物型有機化合物。

【0026】作為上述酸性基，從成本與取得性之觀點來看，較佳為羧酸基、磷酸基、磺酸基，更佳為羧酸基。作為羧酸基、磷酸基、磺酸基之鹽，可舉出鈉、鉀等之鹼金屬鹽；鎂、鈣等之2族金屬鹽；銨鹽；丙胺、二甲基胺、

三乙胺、乙二胺等之脂肪族胺鹽；咪唑啉、哌啶、嗎啉等之脂環式胺鹽；苯胺、二苯基胺等之芳香族胺鹽；吡啶鎂鹽等，基於與上述同樣之觀點，較佳為鹼金屬鹽，更佳為鋰鹽。該等酸性基及其鹽可單獨包含1種，也可包含2種以上。

【0027】作為含有酸性基的聚合物型有機化合物之具體例，可舉出聚丙烯酸、聚伊康酸、聚馬來酸、聚富馬酸、聚甲基丙烯酸、聚(乙烯基磺酸)、聚(4-苯乙烯磺酸)、海藻酸或纖維素等多糖類之磺化物、磷氧化物及此等之鹽等，較佳為聚丙烯酸、聚伊康酸、聚馬來酸及此等之鹽。

【0028】又，上述聚合物亦可為共聚物，作為具體例，可舉出包含源自具有選自由芳香族環、烷基、胺基、醚基、腈基、羥基及羰基所成之群組的基之單體的重複單元，與源自具有羧酸基及/或其鹽之單體的重複單元之共聚物，較佳為包含源自具有選自由腈基、羥基及羰基所成之群組的基之單體的重複單元，與源自具有羧酸基及/或其鹽之單體的重複單元之共聚物。

【0029】作為上述芳香族環，可舉出苯環、聯苯環、萘環、蔥環、菲環等。

作為上述烷基，較佳為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數1~6的烷基，作為具體例，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、環戊基、環己基等。

【0030】上述聚合物型有機化合物之平均分子量係沒有特別的限定，但重量平均分子量(M_w)較佳為250～2,000,000，更佳為1,000～1,000,000，尤佳為1,000～250,000。尚且，M_w係藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定的聚苯乙烯換算值。

【0031】作為含有酸性基的非聚合物型有機化合物，可舉出在分子中具有4個以上的羧酸基、磷酸基或磺酸基之化合物。作為具有羧酸基的化合物，可舉出芳香族羧酸、脂環式羧酸、脂肪族羧酸。

【0032】作為具有4個羧酸基的化合物之具體例，可舉出苯均四酸、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸等之芳香族四羧酸；1,2,3,4-環丁烷四羧酸、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸、1,2,3,4-環戊烷四羧酸、1,2,3,4-環己烷四羧酸、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘琥珀酸等之脂環式四羧酸；1,2,3,4-丁烷四羧酸等之脂肪族四羧酸。

【0033】作為具有5個羧酸基的化合物之具體例，可舉出苯五羧酸、1,2,4,5,8-萘五羧酸等之芳香族五羧酸；1,2,3,4,5-環己烷五羧酸、二伸乙三胺五乙酸等之脂環式五羧酸等。

【0034】作為具有6個羧酸基的化合物之具體例，可舉出苯六羧酸、[1,1':4',1"-聯三苯基]-2',3,3'',5,5',5"-六羧酸等之芳香族六羧酸；環己烷六羧酸、1,2,3,4,5,7-萘六羧酸

酸等之脂環式六羧酸；1,8,9,10,11,18-辛烷六羧酸、1,4,5,6,7,10-癸烷六羧酸等之脂肪族六羧酸。

【0035】作為具有7個羧酸基的化合物之具體例，可舉出4,6-雙(羧甲基)-1,2,4,6,11-十三烷五羧酸、1,8,9,10,11-十七烷五羧酸等之脂肪族七羧酸。

【0036】作為具有8個羧酸基的化合物之具體例，可舉出[1,1'-聯苯基]-2,2',3,3',5,5',6,6'-八羧酸、[1,1':4',1''-聯三苯基]-2',3,3',3'',5,5',5'',6'-八羧酸等之芳香族八羧酸；9-羥基-9-甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-十五烷八羧酸、1,2,3,4,5,6,7,8-辛烷八羧酸、1,3,9,15,21,27,33,39-三十九烷八羧酸等之脂肪族八羧酸。

【0037】作為具有4個磷酸基的化合物之具體例，可舉出四磷酸、N,N,N',N'-乙二胺四(亞甲基磷酸)等。

【0038】作為具有5個磷酸基的化合物之具體例，可舉出五磷酸、植酸等。

【0039】作為具有6個磷酸基的化合物之具體例，可舉出六磷酸等。

【0040】作為具有4個磺酸基的化合物之具體例，可舉出四磺酸酞菁、聯苯基四磺酸等。

【0041】上述含酸性基的化合物可單獨使用1種，或可組合2種以上使用。

【0042】上述含酸性基的化合物之含量為總固體成分中0.001~0.5質量%，較佳為0.001~0.3質量%，更佳為0.001~0.2質量%。藉由將含酸性基的化合物之含量設為

上述範圍內，可減少後述氟系黏結劑之使用量，亦可維持所得之電池的電池特性。尚且，本發明中，所謂固體成分，就是意指構成組成物的溶劑以外之成分(以下，同樣)。

【0043】作為上述氫鍵性基，從成本與取得性之觀點來看，可舉出羰基、羥基、醚基、胺基、磺醯基，較佳為羰基、羥基，該等氫鍵性基可單獨包含1種，也可包含2種以上。

【0044】上述含氫鍵性基的化合物亦可含有酸性基，但為聚合物型有機化合物時，每1分子的酸性基及/或其鹽之含量未達15質量%，為非聚合物型有機化合物時，在分子中具有3個以下的酸性基及/或其鹽。

【0045】作為含有氫鍵性基的聚合物型有機化合物之具體例，可舉出聚乳酸、馬來酸酐聚合物、無水馬來醯亞胺聚合物(含羰基的化合物)；多酚、聚乙烯醇(含羥基的化合物)；聚乙二醇(含醚基的化合物)；聚乙烯亞胺(含胺基的化合物)；聚醚磺、聚磺、聚芳基磺(含磺醯基的化合物)、以及含有該等的至少1種之共聚物及該等之衍生物等。

【0046】上述含有氫鍵性基的聚合物型有機化合物為共聚物時，除了源自上述聚合物的原料單體之重複單元之外，還可包含源自異丁烯等其他單體之重複單元。本發明中，較佳為異丁烯與馬來酸酐之共聚物。異丁烯與馬來酸酐之共聚物係可藉由源自羧酸酐的部位而與電極漿料中的

微量水分反應，減少含水量，又藉由源自異丁烯的部位而共聚物的耐氧化性高係可作為較佳的理由列舉。

【0047】上述聚合物型有機化合物之平均分子量係沒有特別的限定，但重量平均分子量(Mw)較佳為250～2,000,000，更佳為1,000～1,000,000，尤佳為1,000～250,000。

【0048】作為含有氫鍵性基的非聚合物型有機化合物之具體例，可舉出馬來酸酐、丙酮、檸檬酸(含羰基的化合物)；單寧酸(含羥基的化合物)；二乙基醚、四氫呋喃(含醚基的化合物)；丙胺酸、天冬胺酸、天冬醯胺、麩胺酸、絲胺酸、精胺酸、半胱胺酸、麩醯胺酸、甘胺酸、脯胺酸、酪胺酸、組胺酸、異白胺酸、白胺酸、離胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、色胺酸、纈胺酸(含胺基的化合物)；磺酸鹵化物、三乙二醇二甲苯磺酸酯、對甲苯磺酸乙酯(含磺醯基的化合物)等、馬來酸酐、檸檬酸、單寧酸。

【0049】作為上述磺酸鹵化物之具體例，可舉出苯磺酸、對甲苯磺酸、4-溴苯磺酸、4-甲氧基苯磺酸、4-苄氧基苯磺酸、1-萘基磺酸、2-萘基磺酸、1,3-苯二磺酸、甲磺酸、乙磺酸等之有機磺酸的氯化物、溴化物及碘化物。

上述有機磺酸鹵化物係可依照使有機磺酸與鹵化劑反應等之通用方法而合成，也可使用市售品。

【0050】上述含氫鍵性基的化合物可單獨使用1種，或可組合2種以上使用。

【0051】上述含氫鍵性基的化合物之含量為總固體成分中0.001~0.5質量%，較佳為0.001~0.3質量%，更佳為0.001~0.2質量%。藉由將含氫鍵性基的化合物之含量設為上述範圍內，可減少後述氟系黏結劑之使用量，亦可維持所得之電池的電池特性。再者，可提高組成物的保存安定性。

【0052】作為上述氟系黏結劑，可從眾所周知的材料中適宜選擇而使用，並無特別的限定，但作為其具體例，可舉出包含選自由聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯及六氟丙烯所成之群組的至少1種之單體的共聚物等。又，上述氟系黏結劑可被極性官能基所改質。尚且，上述極性官能基係可於核磁共振裝置(NMR裝置)之測定中，藉由有無在10~15ppm之範圍所檢測出的明確波峰而確認。作為NMR光譜之具體例，圖1中顯示SOLVAY公司製的PVdF之Solef5140的NMR光譜，圖2中顯示Solef5130的NMR光譜。

【0053】上述氟系黏結劑之重量平均分子量(Mw)，從提高集電體與電極層之密著性之點來看，較佳為600,000~3,000,000，更佳為700,000~2,000,000，尤佳為700,000~1,500,000，尤更佳為700,000~1,300,000。

【0054】上述氟系黏結劑係藉由示差掃描熱量計(DSC)所求出的熔解熱較佳為10~35.8J/g，更佳為15~35.5J/g，尤佳為20~35.5J/g，尤更佳為25~35.5J/g。藉由使用具有上述範圍的熔解熱之氟系黏結劑，可提高集電體

與電極層之密著性。

【0055】上述氟系黏結劑物之含量為總固體成分中0.01~1.0質量%，較佳為0.05~0.6質量%，更佳為0.1~0.7質量%，尤佳為0.2~0.7質量%，尤更佳為0.3~0.6質量%。若氟系黏結劑物之含量過多，則組成物會凝膠化，有無法使用之虞。

【0056】作為導電性碳材料，並無特別的限定，可從碳黑、科琴黑、乙炔黑(AB)、碳晶鬚、碳奈米管(CNT)、碳纖維、天然石墨、人造石墨等之眾所周知的導電性碳材料中適宜選擇，但尤其從導電性、分散性、取得性等之觀點來看，較佳為AB、CNT。

【0057】CNT一般藉由電弧放電法、化學氣相成長法(CVD法)、雷射·燒蝕法等而製作，但本發明中使用的CNT可為藉任何方法獲得者。又，於CNT中有將1片碳膜(石墨烯·薄片)捲成圓筒狀之單層CNT(以下亦簡稱SWCNT)、將2片石墨烯·薄片捲成同心圓狀之2層CNT(以下亦簡稱DWCNT)與將複數的石墨烯·薄片捲成同心圓狀之多層CNT(MWCNT)，但本發明中可將SWCNT、DWCNT、MWCNT各自以單質或組合複數而使用。

【0058】尚且，以上述方法製作SWCNT、DWCNT或MWCNT時，由於鎳、鐵、鈷、鈳等之觸媒金屬亦會殘存，因此有需要用於去除該雜質的純化。於雜質之去除中，硝酸、硫酸等的酸處理同時超音波處理係有效。然而，於硝酸、硫酸等之酸處理中會破壞構成CNT的 π 共軛

系，有損害CNT本來的特性之可能性，因此希望在適當的條件下純化而使用。

【0059】作為本發明可使用的CNT之具體例，可舉出超光澤法CNT[國立研究開發法人新能量・產業技術總合開發機構製]、eDIPS-CNT[國立研究開發法人新能量・產業技術總合開發機構製]、SWNT系列[(股)名城奈米碳製：商品名]、VGCF系列[昭和電工(股)製：商品名]、FloTube系列[CNano Technology公司製：商品名]、AMC[宇部興產(股)製：商品名]、NANOCYL NC7000系列[Nanocyl S.A.公司製：商品名]、Baytubes[Bayer公司製：商品名]、GRAPHISTRENGTH[ARKEMA公司製：商品名]、MWNT7[保土谷化學工業(股)製：商品名]、Hypeprion CNT[Hypeprion Catalysis International公司製：商品名]、TC系列[戶田工業(股)製：商品名]、FloTube系列[Jiangsu Cnano Technology公司製：商品名]、LUCAN BT1003M[LG Chem. Ltd.製：商品名]等。

【0060】上述導電性碳材料之含量係沒有特別的限定，但較佳為總固體成分中0.1~4.0質量%，更佳為0.5~3.0質量%。藉由將導電性碳材料之含量設為上述範圍內，可得到良好的電氣傳導性。

【0061】作為活性物質，可使用以往用於二次電池等能量儲藏裝置用的電極之各種活性物質，但本發明中，可適宜使用正極用的活性物質。作為正極活性物質，例如為鋰二次電池或鋰離子二次電池之情況，可使用能吸附・脫

離鋰離子之硫屬化合物或含鋰離子的硫屬化合物、聚陰離子系化合物、硫單質及其化合物等。

【0062】作為如此的能吸附脫離之硫屬化合物，例如可舉出 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_6 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等。

作為含鋰離子的硫屬化合物，例如可舉出 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (M表示選自Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb及Zn的至少1種以上之金屬元素， $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.3 \leq y \leq 1.0$)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{X}_w\text{O}_2$ (M^1 表示選自由Mn及Al所成之群組的至少1種， M^2 表示選自由Zr、Ti、Mg、W及V所成之群組的至少1種， $1.00 \leq a \leq 1.50$ 、 $0.00 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.000 \leq z \leq 0.020$ 、 $0.000 \leq w \leq 0.020$)等。

作為聚陰離子系化合物，例如可舉出 LiFePO_4 等。

作為硫化合物，例如可舉出 Li_2S 、紅胺酸等。

該等活性物質可單獨使用1種，或可組合2種以上使用。

【0063】本發明中，在上述正極活性物質之中，較佳為包含Li與選自Ni及Fe的至少1種之氧化物，或包含S者，亦即 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (M表示選自由Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb及Zn的至少1種以上之金屬元素， $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.3 \leq y \leq 1.0$)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{X}_w\text{O}_2$ (M^1 表示選自由Mn及Al所成之群組的至少1種， M^2 表示選自由Zr、Ti、Mg、W及V所成之

群組的至少1種， $1.00 \leq a \leq 1.50$ 、 $0.00 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.000 \leq z \leq 0.020$ 、 $0.000 \leq w \leq 0.020$)、 LiFePO_4 、 Li_2S 、紅胺酸。

【0064】上述活性物質之含量較佳為總固體成分中94.000~99.888質量%，更佳為95.0~99.0質量%。

【0065】又，於本發明之電極形成用組成物中，在不損害本發明的效果之範圍內，亦可包含氟系黏結劑以外的其他黏結劑。

作為其他黏結劑，可從眾所周知的材料中適宜選擇而使用，並無特別的限定，但本發明中可較宜使用非水系的黏結劑。作為其具體例，可舉出聚醯亞胺、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯橡膠、聚乙烯及聚丙烯等。該等可單獨使用1種，或組合2種以上使用。

【0066】包含上述其他黏結劑時，其含量係沒有特別的限定，但較佳為總固體成分中5.0質量%以下，更佳為3.0質量%以下，尤佳為3.0質量%以下，最佳為不含。

【0067】於本發明之電極形成用組成物中，為了進一步提高上述導電性碳材料或活性物質的分散性，可包含分散劑。作為上述分散劑，可從以往作為CNT等導電性碳材料之分散劑使用者中適宜選擇，但從電池內的安定性之點來看，較佳包含非離子性聚合物。作為上述非離子性聚合物，可舉出聚乙烯基吡咯啉酮(PVP)以及具有選自由腓基、羰基、磺醯基、苯基(芳香族環)及醚基所成之群組的至少1種基之聚合物。

【0068】本發明中，較佳為聚乙烯基吡咯啉酮(PVP)以及選自由腈單體、芳香族烯烴單體及脂肪族烯烴單體所成之群組的單體之均聚物，或2種以上的該等單體之共聚物。

【0069】作為腈單體，可舉出丙烯腈、2-亞甲基戊烷二腈、反丁烯二腈等。

【0070】作為芳香族烯烴單體，可舉出苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基吡啶等。

【0071】作為脂肪族烯烴單體，可舉出丁二烯、異丁烯、丙烯等。

【0072】作為上述聚合物之具體例，可舉出聚丙烯腈、聚酯、聚醯亞胺、苯乙烯、丙烯腈/苯乙烯共聚物、丙烯腈/丁二烯共聚物等，較佳為聚丙烯腈。

【0073】上述分散劑可單獨使用1種，或可組合2種以上使用。

【0074】上述分散劑之平均分子量係沒有特別的限定，但重量平均分子量(Mw)較佳為1,000~2,000,000，更佳為1,000~1,000,000，尤佳為1,000~250,000。

【0075】包含上述分散劑時，其含量係沒有特別的限定，但較佳為總固體成分中0.01~0.5質量%，更佳為0.01~0.3質量%，尤佳為0.01~0.2質量%。

【0076】尚且，上述含酸性基的化合物或上述含氫鍵性基的化合物具有作為分散劑的功能時，亦將上述分散劑之一部分或全部置換成上述含酸性基的化合物及/或上述

含氫鍵性基的化合物。

【0077】於電極形成用組成物之調製中亦可使用溶劑。

作為溶劑，只要是以往用於電極形成用組成物之調製者，就沒有特別的限定，例如可舉出水；1,2-二甲氧基乙烷(DME)等之醚類；二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等之鹵化烴類；N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)等之醯胺類；甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮類；甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇等之醇類；正庚烷、正己烷、環己烷等之脂肪族烴類；苯、甲苯、二甲苯、乙苯等之芳香族烴類；乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚等之二醇醚類；乙二醇、丙二醇等之二醇類；碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯等之碳酸酯類； γ -丁內酯、二甲基亞砜(DMSO)、二氧戊環、環丁砜等之有機溶劑。該等溶劑可單獨使用1種，或可組合2種以上使用。

【0078】尚且，使用上述氟系黏結劑及視需要的其他黏結劑時，視需要可溶解或分散於該等溶劑中而使用。

作為該情況的合適溶劑，可舉出水、NMP、DMSO、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、 γ -丁內酯、THF、二氧戊環、環丁砜、DMF、DMAc等，只要按照黏結劑之種類來適宜選擇即可，但於PVdF等非水溶性黏結劑之情況，宜為NMP，於

水溶性黏結劑之情況，宜為水。

【0079】本發明之電極形成用組成物的固體成分濃度，雖然考慮組成物的塗佈性或所形成的薄膜之厚度等而適宜設定，但通常為50~90質量%左右，較佳為60~88質量%左右，更佳為70~85質量%左右。

【0080】於本發明之電極形成用組成物中，動態黏彈性測定的損失彈性模數較佳大於儲存彈性模數。藉由將損失彈性模數設為大於儲存彈性模數，可得到具有良好塗佈性的電極形成用組成物。又，上述電極形成用組成物的損失彈性模數之下限，從塗佈性之觀點來看，較佳為1Pa以上。另一方面，關於上述電極形成用組成物的損失彈性模數之上限，亦基於同樣的觀點，較佳為1,000Pa以下，更佳為100Pa以下，尤佳為50Pa以下。

尚且，動態黏彈性測定(頻率依賴性測定)的損失彈性模數及儲存彈性模數係在25℃之條件下，於應變0.1~1,000%、剪切速度0.00628~62.9(1/s)之範圍進行測定。本發明中，損失彈性模數及儲存彈性模數之大小的判定，係使用剛調製後及對在25℃靜置3小時後之電極形成用組成物所測定的損失彈性模數及儲存彈性模數而進行。當時，使用應變0.1%的測定值進行。

【0081】本發明中，在剛調製後及在25℃靜置3小時靜置後，動態黏彈性測定的損失彈性模數較佳大於儲存彈性模數。又，上述動態黏彈性測定的儲存彈性模數及損失彈性模數，係從剛調製後到在25℃靜置3小時後的變化率

較佳未達300%。

【0082】本發明之電極形成用組成物可藉由將上述各成分在特定溫度混合而獲得。尚且，包含本發明之添加劑及活性物質以外的任意成分時，添加劑與活性物質可與任意成分一起混合，也可在預先混合兩成分後，與任意成分混合。於任一方法中，皆可藉由添加劑被覆活性物質之表面，可使本發明之效果充分地展現。

【0083】本發明之電極係在集電體的基板上之至少一面具備由以上說明的電極形成用組成物所成之電極層者。

作為將電極層形成於基板上之方法，可舉出不使用溶劑，將所調製的電極形成用組成物加壓成形於基板上之方法(乾式法)，或者使用溶劑，調製電極形成用組成物，將其塗佈於基板上並進行乾燥之方法(濕式法)。該等方法係沒有特別的限定，可使用習知的各種方法。例如，作為濕式法，可舉出平版印刷、網版印刷等之各種印刷法、刮刀塗佈法、浸塗法、旋轉塗佈法、棒塗法、狹縫塗佈法、噴墨法、模塗法等。

【0084】又，於加熱乾燥之情況，可為自然乾燥或加熱乾燥之任一者，但從生產效率之觀點來看，較佳為加熱乾燥。實施加熱乾燥時，其溫度較佳為50~400℃左右，更佳為70~150℃左右。

【0085】作為上述電極所用的基板，例如可舉出鉑、金、鐵、不鏽鋼、銅、鋁、鋰等之金屬基板、由該等金屬之任意組合所成之合金基板、銦錫氧化物(ITO)、銦鋅氧

化物 (IZO)、銻錫氧化物 (ATO) 等之氧化物基板、或玻璃碳、熱解石墨、碳氫等之碳基板等。特別地，基板之厚度係沒有特別的限定，但於本發明中，較佳為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

【0086】上述電極層之膜厚係沒有特別的限定，但較佳為 $0.01 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 左右，更佳為 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 左右。尚且，使電極層單獨成為電極時，較佳將其膜厚設為 $10 \mu\text{m}$ 以上。

【0087】電極係視需要可進行加壓。加壓法可使用一般採用的方法，但特佳為模具加壓法或輥壓法。又，加壓壓力係沒有特別的限定，但較佳為 1kN/cm 以上，更佳為 2kN/cm 以上，尤佳為 5kN/cm 以上。又，上述加壓壓力之上限係沒有特別的限定，但較佳為 50kN/cm 以下。

【0088】本發明之二次電池具備上述電極，更具體而言，具備至少一對的正負極、介於該等各極間存在的隔板與電解質而構成，正負極的至少一者係由上述電極所構成。其他電池元件之構成構件只要從習知者中適宜選擇而使用即可。

【0089】作為上述隔板所使用的材料，例如可舉出玻璃纖維、纖維素、多孔質聚烯烴、聚醯胺、聚酯等。

【0090】作為上述電解質，可為液體、固體之任一者，另外可為水系、非水系之任一者，但從能容易發揮實用上充分的性能之觀點來看，可適宜使用由電解質鹽與溶劑等所構成之電解液。

【0091】作為上述電解質鹽，例如可舉出 LiPF_6 、

LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlF_4 、 LiGaF_4 、 LiInF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiSiF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等之鋰鹽、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等之金屬碘化物、四級咪唑鎊化合物的碘化物鹽、四烷基銨化合物的碘化物鹽及過氯酸鹽、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 等之金屬溴化物等。該等電解質鹽可單獨使用1種，或可組合2種以上使用。

【0092】作為上述溶劑，只要不是對於構成電池的物質發生腐蝕或分解而使性能變差者，可溶解上述電解質鹽者，則沒有特別的限定。例如，作為非水系溶劑，可使用碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、 γ -丁內酯等之環狀酯類、四氫呋喃、二甲氧基乙烷等之醚類、乙酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯等之鏈狀酯類、乙腈等之腈類等。該等溶劑可單獨使用1種，或可組合2種以上使用。

【0093】又，作為固體電解質，可適宜使用硫化物系固體電解質及氧化物系固體電解質等之無機固體電解質，或高分子系電解質等之有機固體電解質。藉由使用該等固體電解質，可不使用電解液而得到全固態電池。

【0094】作為上述硫化物系固體電解質，可舉出 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ -鋰化合物(此處，鋰化合物為選自由 Li_3PO_4 、 LiI 及 Li_4SiO_4 所成之群組的至少1種)、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-GeS}_2$ 等之晶系硫化物(thio-LISICON)系材料等。

【0095】作為上述氧化物系固體電解質，可舉出石榴石型構造的氧化物之 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}$ 、 Ta) 或 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、以總稱為 LISICON 的 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 構造為基本的氧酸氯化化合物、鈣鈦礦型、總稱為 LIPON 的 $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$ 、鈉/氧化鋁等。

作為上述高分子系固體電解質，可舉出聚環氧乙烷系材料，或將六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、乙烯、丙烯、丙烯腈、偏二氯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯及偏二氯乙烯等之單體進行聚合或共聚合而得之高分子化合物等。尚且，於上述高分子系固體電解質中，亦可包含支持鹽及可塑劑。

【0096】作為上述高分子系固體電解質所含有的支持鹽，可舉出鋰(氟磺醯亞胺)等，作為可塑劑，可舉出琥珀腈等。

【0097】使用本發明之電極形成用組成物所製造之電池，係與一般的二次電池比較下，即使氟黏結劑少，也具有高的電池特性。

【0098】二次電池之形態或電解質之種類係沒有特別的限定，可使用鋰離子電池、鎳氫電池、錳電池、空氣電池等之任一形態，但宜為鋰離子電池。層合方法或生產方法亦沒有特別的限定。

【0099】應用於硬幣型時，只要將上述本發明之電極衝壓成特定的圓盤狀即可。例如鋰離子二次電池係於將硬

幣型電池之墊圈與間隔物熔接而成之蓋體上設置一方的電極，在其上重疊含浸有電解液之同型狀之隔板，更從上方，以電極層朝下重疊本發明之電極，載置外殼及墊片，以硬幣型電池鉚接機密封而製作。

[實施例]

【0100】 以下，舉出實施例及比較例，更具體地說明本發明，惟本發明不限定於下述的實施例。尚且，所用的裝置係如以下。

【0101】

(1)凝膠滲透層析法(GPC)(氟系黏結劑之重量平均分子量之推定)

裝置：(股)島津製作所製，高速液體層析儀

Prominence

洗提液：10mM LiBr in NMP

管柱：昭和電工(股)製，KD-805

管柱溫度：40℃

檢測器：示差折射計

流速：1mL/min

樣品濃度：0.1質量%(注入20μL)

[測定方法]

將氟聚合物1mg溶於溶解有10mM的LiBr之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)1mL中而調製稀釋液。以過濾器(材質：聚

四氟乙烯，孔徑：0.45 μm)過濾所得之稀釋液，得到測定樣品。將該測定樣品供給至凝膠滲透層析儀，於上述條件下進行GPC測定，測定氟聚合物之聚苯乙烯換算分子量，求出重量平均分子量(Mw)。

【0102】

(2)示差掃描熱量計(DSC)(熔解熱之測定)

裝置：NETZSCH公司製，NETZSCH DSC204 F1
Phoenix

樣品量：1.75-2.25mg

測定盤：Al(密閉)

[測定方法]

於Al盤中秤量約2mg的氟系黏結劑，蓋上蓋子。依照下述表1所示的協定實施DSC測定。尚且，本發明中為了去除氟系黏結劑的結晶化狀態之偏差的影響，採用No.6之第2次升溫過程中的熔解熱。又，本發明中，所謂熔解熱，就是所測定的熔解熱之絕對值。

【0103】

【表1】

No.	模式	溫度(°C)	溫度變化速率(K/min)	時間(min)
1	定溫保持	20	-	1
2	升溫	20→250	10	23
3	定溫保持	250	-	1
4	冷卻	250→60	10	19
5	定溫保持	60	-	1
6	升溫	60→250	10	19
7	冷卻	40	100	2

【 0104】

(3)核磁共振裝置(NMR裝置)(極性官能基之確認)

裝置：Bruker AVANCE III HD(分光計)

Bruker Ascend 500(磁鐵)

溶劑：氘化DMSO(關東化學)

積分範圍：3.20～2.70ppm(將積分值規格化成100)

2.45～2.10ppm

12.70～12.40ppm

鬆弛延遲：1秒

累計數：16次

[評價方法]

使極少量的氟系黏結劑溶解於氘化DMSO中，實施NMR測定。藉由有無在10～15ppm所檢測出的明確波峰，確認有無極性官能基。

【 0105】

(4)均質分散機(電極漿料之混合)

PRIMIX(股)製，T.K. Robomix(附均質分散機2.5型
(ϕ 32))

【 0106】

(5)薄膜旋轉型高速混合機(電極漿料之混合)

PRIMIX(股)製，Filmix 40型

【 0107】

(6)輥壓機(電極之壓縮)

TAKUM技研有限公司製，SA-602

【0108】

(7)乾棚室(dry booth)

日本SPINDLE製造(股)製

【0109】

(8)充放電測定裝置

東洋系統(股)製，TOSCAT-3100

溫度：室溫

【0110】

(9)動態黏彈性測定裝置

(股)Anton-Paar公司製 MCR302及錐板CP40-1

【0111】

(10)黏著・皮膜剝離解析裝置

協和界面科學(股)製，VERSATILE PEEL ANALYZER
VPA-3

【0112】又，所使用的原料等係如以下。

NCM811：Ningbo Ronbay New Energy Technology Co.,
Ltd.，鎳錳鈷酸鋰($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)，「S-800」

LFP：磷酸鐵鋰

Solef5140：SOLVAY公司製，改質PVdF，
Mw1,033,408(實測值)，熔解熱32.94J/g(實測值)，有極性
官能基，NMR之測定結果係參照圖1

AB：Denka Black(乙炔黑，DENKA(股)製)

CNT：FloTube 6120，Jiangsu Cnano Technology Co.，

Ltd.

PAA：富士軟片和光純藥(股)製，聚丙烯酸，
Mw5,000

PAN：Sigma-Aldrich製，聚丙烯腈，Mw150,000

亞磷酸：純正化學(股)製

AC-10P：東亞合成(股)製，聚丙烯酸，Mw5,000

H-PAN：Dolan GmbH公司製，聚丙烯腈，Mw200,000

Isobam-18：KURARAY(股)製，異丁烯與馬來酸酐之
共聚物，Mw300,000～350,000

Isobam-310：KURARAY(股)製，異丁烯與馬來酸酐之
共聚物，Mw160,000～170,000

PVA：Sigma-Aldrich公司製，聚乙烯醇，Mw61,000

PLA：三井化學(股)製，聚乳酸，Lacea-H100

PEG：Alfa Aesar公司製，聚環氧乙烷，Mw：100,000

NMP：純正化學(股)製，N-甲基-2-吡咯啉酮

NMP(GPC用)：富士軟片和光純藥(股)製，N-甲基-2-
吡咯啉酮

脫水NMP：關東化學(股)製，N-甲基-2-吡咯啉酮，含
水量50ppm以下

【0113】

[3]正極用組成物(電極漿料)之調製

[實施例1-1～1-6、比較例1-1～1-9]

以表2所示的組成為基礎，於乾棚室內，混合活性物
質、氟系黏結劑、導電性碳材料、含酸性基的化合物、含

氫鍵性基的化合物、分散劑、溶劑。用均質分散機將其以 8,000rpm 混合 1 分鐘，接著使用薄膜旋轉型高速混合機，以圓周速度 20m/秒進行 2 次的 30 秒之混合處理，而製作電極漿料。對於所得之電極漿料，藉由以下方法來評價其性質形狀。表 3 中顯示結果。

【0114】

[電極漿料之保存安定性]

於電極漿料的剛製作後及在 25℃ 靜置 3 小時後，在 25℃ 之條件下，以應變 0.1 ~ 1,000%、剪切速度 0.00628 ~ 62.9(1/s) 之範圍，測量動態黏彈性測定(頻率依賴性測定)的損失彈性模數及儲存彈性模數。從在保存前後所測量的損失彈性模數及儲存彈性模數，用下式分別算出保存後的儲存彈性模數及損失彈性模數之變化率，根據下述基準進行判定。尚且，以下之計算中，使用應變 0.1% 的測定值。

《計算式》

儲存彈性模數變化率(%)=

(靜置 3 小時後的儲存彈性模數 - 剛調製後的儲存彈性模數) / 剛調製後的儲存彈性模數

損失彈性模數變化率(%)=

(靜置 3 小時後的損失彈性模數 - 剛調製後的損失彈性模數) / 剛調製後的損失彈性模數

《判定基準》

○：儲存彈性模數及損失彈性模數之變化率未達300%

×：儲存彈性模數及損失彈性模數之變化率為300%以上

上

【0115】

【表2】

	組成						
	固體成分(質量%)						溶劑 (質量%)*1
	活性物質	PVdF	導電助劑	含酸性基的 化合物	分散劑	含氫鍵性基 的化合物	
實施例 1-1	NCM811 (97.84)	Solef5140 (0.5)	AB (1.5)	AC-10P (0.03)	H-PAN (0.1)	PVA (0.03)	NMP (37.93)
實施例 1-2	NCM811 (97.84)	Solef5140 (0.5)	AB (1.5)	AC-10P (0.03)	H-PAN (0.1)	Isobam-18 (0.03)	NMP (37.93)
實施例 1-3	NCM811 (97.84)	Solef5140 (0.5)	AB (1.5)	AC-10P (0.03)	H-PAN (0.1)	Isobam-310 (0.03)	NMP (38.89)
實施例 1-4	NCM811 (97.84)	Solef5140 (0.5)	AB (1.5)	AC-10P (0.03)	H-PAN (0.1)	PEG (0.03)	NMP (40.85)
實施例 1-5	NCM811 (97.90)	Solef5140 (0.3)	AB (1.5)	PAA (0.1)	PAN (0.1)	Isobam-18 (0.1)	NMP (38.89)
實施例 1-6	NCM811 (97.60)	Solef5140 (0.74)	AB (1.5)	AC-10P (0.03)	H-PAN (0.1)	Isobam-18 (0.03)	NMP (47.06)
比較例 1-1	NCM811 (97.30)	Solef5140 (1.5)	AB (1.5)				NMP (38.89)
比較例 1-2	NCM811 (97.60)	Solef5140 (0.9)	AB (1.5)				NMP (31.58)
比較例 1-3	NCM811 (97.84)	Solef5140 (0.66)	AB (1.5)				NMP (28.21)
比較例 1-4	NCM811 (98.00)	Solef5140 (0.5)	AB (1.5)				NMP (25)
比較例 1-5	NCM811 (98.10)	Solef5140 (0.4)	AB (1.5)				NMP (25)
比較例 1-6	NCM811 (98.10)	Solef5140 (0.3)	AB (1.5)	PAA (0.1)			NMP (38.89)
比較例 1-7	NCM811 (98.00)	Solef5140 (0.3)	AB (1.5)	AC-10P (0.1)	H-PAN (0.1)		NMP (42.86)
比較例 1-8	NCM811 (97.87)	Solef5140 (0.5)	AB (1.5)	AC-10P (0.03)	H-PAN (0.1)		NMP (40.85)
比較例 1-9	NCM811 (97.30)	Solef5140 (1.04)	AB (1.5)	AC-10P (0.03)	H-PAN (0.1)	Isobam-18 (0.03)	NMP (47.06)

* 1 表示電極形成用組成物中的比例。

【 0116】

【表 3】

	初期		3小時的靜置後				
	儲存彈性模數 (Pa)	損失彈性模數 (Pa)	儲存彈性模數 (Pa)	損失彈性模數 (Pa)	儲存彈性模數變化率 (%)	損失彈性模數變化率 (%)	保存 安定性
實施例 1-1	1.09	2.83	1.17	3.17	7.34	12.01	○
實施例 1-2	2.32	4.34	3.17	4.91	36.64	13.13	○
實施例 1-3	0.856	2.44	2.55	3.97	197.90	62.70	○
實施例 1-4	2.66	4.19	10.4	6.74	290.98	60.86	○
實施例 1-5	1.52	2.53	4.69	4.43	208.55	75.10	○
實施例 1-6	2.96	5.73	8.74	9.16	195.27	59.86	○
比較例 1-1	3.85	15.4	7.77	17.7	101.82	14.94	○
比較例 1-2	1.47	6.2	11.8	7.65	702.72	23.39	×
比較例 1-3	2.65	5.35	20.8	15.8	684.91	195.33	×
比較例 1-4	2.1	4.26	950	202	45138.10	4641.78	×
比較例 1-5	0.997	2.53	12.3	7.6	1133.70	200.40	×
比較例 1-6	8.91	6.27	-	-	-	-	-
比較例 1-7	8.91	6.27	-	-	-	-	-
比較例 1-8	2.06	3.75	8.39	6.37	307.28	69.87	×
比較例 1-9	2.36	5.86	6.85	9.6	190.25	63.82	○

【 0117】

[4]正極電極之製作

[實施例 2-1 ~ 2-6、比較例 2-1 ~ 2-9]

使用刮刀，將實施例 1-1 ~ 1-6、比較例 1-1 ~ 1-9 所得之電極漿料(剛製作後)均勻地塗佈於集電體的鋁箔(15 μ m 厚度，(股)UACJ製)上，在 80 $^{\circ}$ C 進行 30 分鐘的乾燥而形成電極層，更用輥壓機壓縮而製作電極。

【0118】

[電極漿料之密著力測定]

以 25mm 寬度切出各實施例及比較例所得之電極，在電極複合材料層塗佈面上貼附 20mm 寬的雙面膠帶，固定於玻璃基板上。將其固定於黏著・皮膜剝離解析裝置，以剝離角度 90 $^{\circ}$ 且剝離速度 100mm/min 進行剝離試驗，測定密著力。對於測定結果，根據下述基準進行判定。表 4 中顯示結果。

《判定基準》

○：密著力為 5N/m 以上

×：密著力未達 5N/m

【0119】

【表 4】

	組成物	密著力 (N/m)	判定
實施例 2-1	實施例 1-1	9.2	○
實施例 2-2	實施例 1-2	12.3	○
實施例 2-3	實施例 1-3	10.7	○
實施例 2-4	實施例 1-4	15.1	○
實施例 2-5	實施例 1-5	5.5	○
實施例 2-6	實施例 1-6	25.7	○
比較例 2-1	比較例 1-1	24.7	○
比較例 2-2	比較例 1-2	6.4	○
比較例 2-3	比較例 1-3	4.3	×
比較例 2-4	比較例 1-4	2.2	×
比較例 2-5	比較例 1-5	2.0	×
比較例 2-6	比較例 1-6	2.7	×
比較例 2-7	比較例 1-7	4.0	×
比較例 2-8	比較例 1-8	14.3	○
比較例 2-9	比較例 1-9	35.2	○

【0120】

[5]電池之製作及特性評價

[實施例 3-1 ~ 3-6、比較例 3-1 ~ 3-7]

從實施例 2-1 ~ 2-6、比較例 2-1 ~ 2-5 及 2-8 ~ 2-9 所得之正極電極，衝壓出 4 片直徑 10mm 的圓盤狀電極，測量正極電極層之質量(從經衝壓的電極之質量扣除將電極未塗佈部衝壓成直徑 10mm 者之質量者)及電極層厚度(從經衝壓的電極之厚度減去基材之厚度者)，在 120℃ 真空乾燥 15 小時後，移到乾棚室。

【0121】作為負極電極，從以人造石墨：羧甲基纖維

素(CMC)：苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)=98：1：1(質量比)之比率所製作的電極板((股)八山製)，衝壓出4片直徑13mm的圓盤狀電極。測量負極電極層之質量(從經衝壓的電極之質量扣除將電極未塗佈部衝壓成直徑13mm者之質量者)及電極層厚度(從經衝壓的電極之厚度減去基材之厚度者)，在120℃真空乾燥15小時後，移到乾棚室。

【0122】於熔接有2032型硬幣型電池(寶泉(股)製)之墊圈與間隔物之蓋體上，以電極塗佈面朝上之方式設置負極電極，在其上滲入混合有電解液(碳酸仲乙酯：碳酸二乙酯=1：1(體積比))，以1M溶解有電解質的六氟磷酸鋰者，KISHIDA化學(股)製)20g與氟碳酸仲乙酯(KISHIDA化學(股)製)0.4g，重疊一片的經衝壓成直徑16mm的隔板(玻璃纖維圓形濾紙GF/F，WATT MANN CO., LTD製)。更從上方，將塗佈有活性物質之面朝下，重疊正極電極。滴下1滴的電解液後，載置使墊圈與間隔物熔接而成的外殼與墊片，以硬幣型電池鉚接機密封。其後靜置24小時，製作各4個試驗用的二次電池。

【0123】

[充放電評價]

評價所製作的試驗用之二次電池之特性。以評價正極中添加劑對電池之影響為目的，使用充放電測定裝置，依電池的老化(aging)、負載特性評價之順序，在表5所示的條件下進行充放電試驗。表6中顯示各電池的設計理論容量及3C條件下的充電及放電容量之結果。

【 0124】

【表 5】

步驟	1	2					3				
	老化	放電速率特性評價					充電速率特性評價				
充電條件：CC (C速率)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	1	2	3
放電條件：CC (C速率)	0.2	0.2	0.5	1	2	3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
放電條件：CV (mAh)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
循環數	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
自始至終條件	3-4.2V										

【 0125】

【表 6】

	正極	電池之設計容量 (mAh)	3C放電容量 (mAh/g)	3C充電容量 (mAh/g)
實施例 3-1	實施例 2-1	3.44	58.67	90.51
實施例 3-2	實施例 2-2	3.45	58.01	84.21
實施例 3-3	實施例 2-3	3.44	57.60	85.24
實施例 3-4	實施例 2-4	3.39	58.86	94.28
實施例 3-5	實施例 2-5	3.47	58.18	85.76
實施例 3-6	實施例 2-6	3.35	62.81	92.62
比較例 3-1	比較例 2-1	3.38	51.84	60.07
比較例 3-2	比較例 2-2	3.55	58.64	76.91
比較例 3-3	比較例 2-3	3.49	58.95	91.24
比較例 3-4	比較例 2-4	3.47	63.30	88.27
比較例 3-5	比較例 2-5	3.38	60.88	90.86
比較例 3-6	比較例 2-8	3.40	59.08	91.48
比較例 3-7	比較例 2-9	3.43	58.31	78.77

【 0126】如表 6 所示可知，採用使用本發明之電極形成用組成物所製作的正極之二次電池，係即使氟黏結劑

少，也具有高的電池特性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種電極形成用組成物，其包含含酸性基的化合物、含氫鍵性基的化合物、氟系黏結劑、導電性碳材料及活性物質，

上述含酸性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量為15質量%以上之聚合物型有機化合物、或在分子中具有4個以上的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，

上述含氫鍵性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量未達15質量%之聚合物型有機化合物、或在分子中具有3個以下的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物，

上述含酸性基的化合物之含量為總固體成分中0.001~0.5質量%，

上述氟系黏結劑之含量為總固體成分中0.01~1.0質量%。

【請求項2】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述氟系黏結劑之含量為總固體成分中0.1~0.7質量%。

【請求項3】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物之含量為總固體成分中0.01~0.3質量%。

【請求項4】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述含氫鍵性基的化合物之含量為總固體成分中0.001~0.5質量%。

【請求項5】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物係每1分子的酸性基及/或其鹽之含量為25質量%以上之聚合物型有機化合物、或在分子中具有5個以上的酸性基及/或其鹽之非聚合物型有機化合物。

【請求項6】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述酸性基及其鹽為選自由羧酸基、磷酸基、磺酸基及該等之鹽所成之群組的至少1種。

【請求項7】如請求項6之電極形成用組成物，其中上述酸性基及其鹽為羧酸基及/或其鹽。

【請求項8】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物為聚合物型有機化合物。

【請求項9】如請求項8之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物之重量平均分子量為250～2,000,000。

【請求項10】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述含氫鍵性基的化合物為選自由含羰基的化合物、含羥基的化合物、含醚基的化合物、含胺基的化合物及含磺醯基的化合物所成之群組的至少1種。

【請求項11】如請求項10之電極形成用組成物，其中上述含氫鍵性基的化合物為選自以下者的至少1種，

選自由聚乳酸、馬來酸酐聚合物、無水馬來醯亞胺聚合物、多酚、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙烯亞胺、聚醚磺、聚磺及聚芳基磺、以及含有該等的至少1種之共聚物及該等之衍生物所成之群組的聚合物型有機化合物，以及

選自由馬來酸酐、丙酮、檸檬酸、單寧酸、二乙基醚、四氫呋喃、胺基酸丙胺酸、天冬胺酸、天冬醯胺、麩胺酸、絲胺酸、精胺酸、半胱胺酸、麩醯胺酸、甘胺酸、脯胺酸、酪胺酸、組胺酸、異白胺酸、白胺酸、離胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、色胺酸、纈胺酸、磺酸鹵化物、三乙二醇二甲苯磺酸酯、對甲苯磺酸乙酯所成之群組的非聚合物型有機化合物。

【請求項 12】如請求項 11 之電極形成用組成物，其中上述含氫鍵性基的化合物為選自由聚乳酸、馬來酸酐聚合物、無水馬來醯亞胺聚合物及聚乙烯醇、以及含有該等的至少 1 種之共聚物及該等之衍生物所成之群組的聚合物型有機化合物。

【請求項 13】如請求項 8 之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物為包含以下重複單元之共聚物：源自具有選自由芳香族環、烷基、胺基、醚基、腓基、羥基及羰基所成之群組的基之單體的重複單元，與源自具有羧酸基及/或其鹽之單體的重複單元。

【請求項 14】如請求項 13 之電極形成用組成物，其中上述含酸性基的化合物為包含以下重複單元之共聚物：源自具有選自由腓基、羥基及羰基所成之群組的基之單體的重複單元，與源自具有羧酸基及/或其鹽之單體的重複單元。

【請求項 15】如請求項 1 之電極形成用組成物，其中上述氟系黏結劑之重量平均分子量為 600,000 ~

3,000,000。

【請求項16】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述氟系黏結劑之藉由示差掃描熱量計(DSC)求出的熔解熱為10~35.8J/g。

【請求項17】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述氟系黏結劑為經極性官能基所改質者。

【請求項18】如請求項1之電極形成用組成物，其進一步包含分散劑。

【請求項19】如請求項18之電極形成用組成物，其中上述分散劑為選自由腈單體、芳香族烯烴單體及脂肪族烯烴單體所成之群組的單體之均聚物或2種以上的該等單體之共聚物，且重量平均分子量為1,000~2,000,000。

【請求項20】如請求項18之電極形成用組成物，其中上述分散劑之含量為總固體成分中0.01~0.5質量%。

【請求項21】如請求項1之電極形成用組成物，其中上述活性物質為包含Li與選自Ni及Fe的至少1種之氧化物，或包含S，且該電極形成用組成物為正極用的組成物。

【請求項22】如請求項1之電極形成用組成物，其在剛調製後及在25℃靜置3小時後，動態黏彈性測定的損失彈性模數係大於儲存彈性模數。

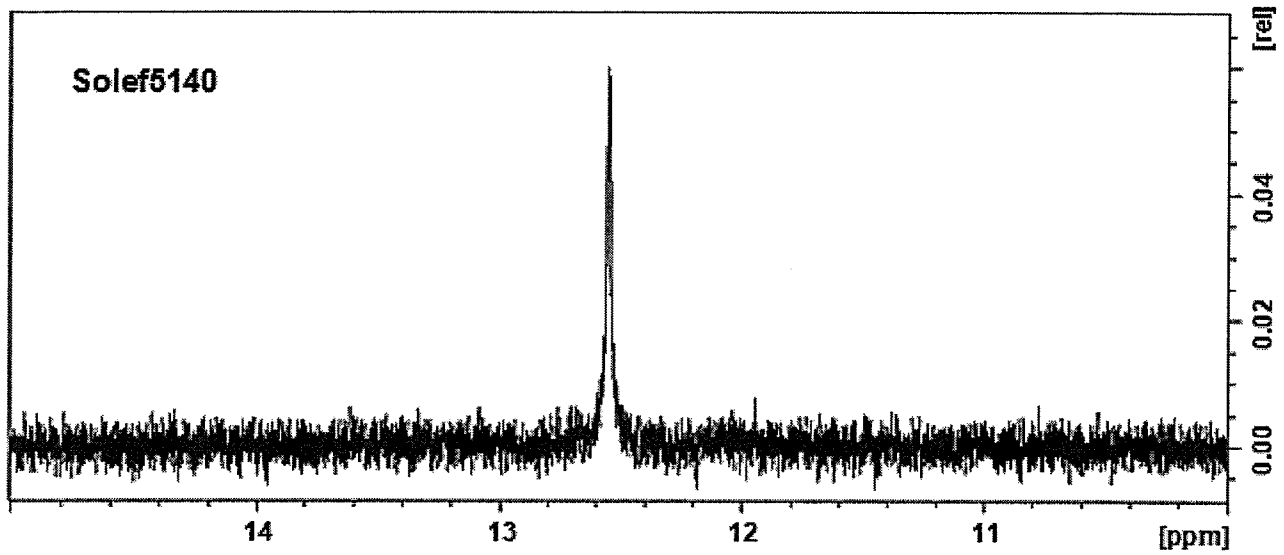
【請求項23】一種電極，其具有集電基板與形成在該集電基板的至少一面之電極複合材料層，上述電極複合材料層係以如請求項1~22中任一項之電極形成用組成物形

成。

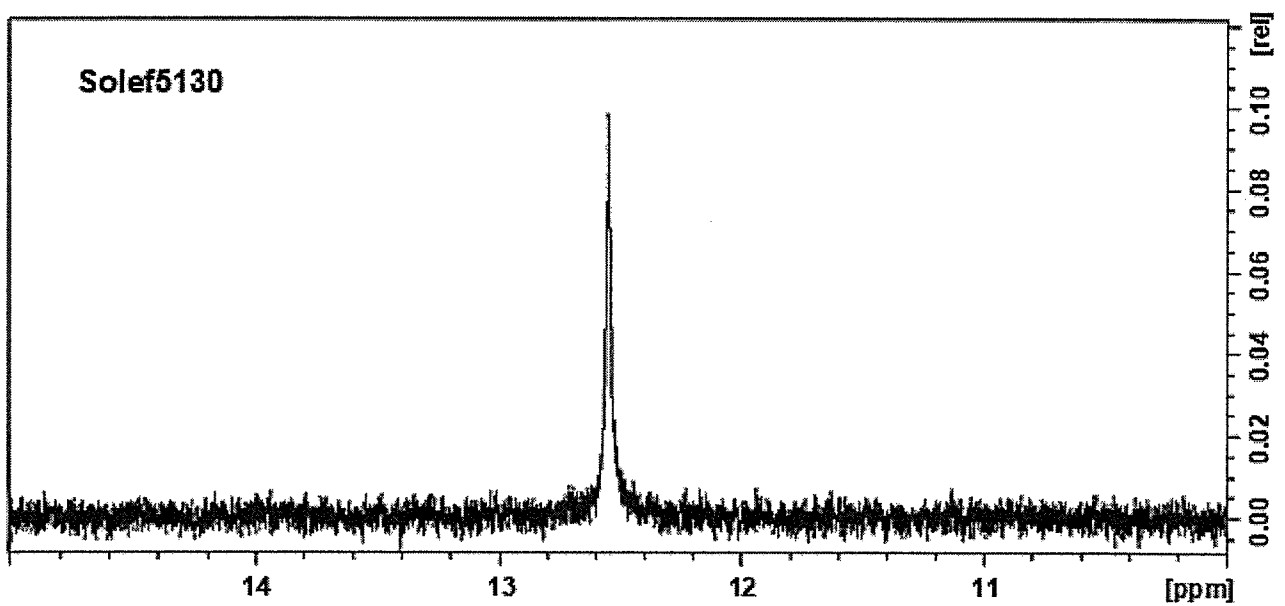
【請求項 24】一種能量儲藏裝置，其具備如請求項 23 之電極。

【請求項 25】如請求項 24 之能量儲藏裝置，其為全固態電池。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】